



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENTAMT(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 40 31 020 A 1**

(51) Int. Cl. 5

G 01 N 1/28

B 01 L 7/00

H 01 J 49/02

H 05 B 6/64

// G 01 N 30/06

(21) Aktenzeichen P 40 31 020 5

(22) Anmeldetag: 1. 10. 90

(43) Offenlegungstag: 2. 4. 92

DE 40 31 020 A 1

(71) Anmelder:

Medvey, Bela, 8255 Schwindegg, DE

(72) Erfinder

gleich Anmelder

(74) Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl. Ing. Dr. Ing.; Ehnold, A.,
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.;
Klitzsch, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

(54) Vorrichtung und Verfahren zum Aufbereiten einer in einem Analysengerät zu analysierenden Probe

(55) Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Aufbereiten einer in einem Analysengerät zu analysierenden Probe, die eine Probenaufnahme mit einem Probennennmaß aufweist, die mit einem Trägergas über eine Zuführleitung und eine Abfuhrleitung spülbar ist, wobei diese Trägergasspülung über eine Druck- und/oder Strömungsregelung mit einem oder mehreren Ventilen steuerbar ist.
Zur Verbesserung der Analysemöglichkeit sieht die Erfindung vor, daß die Probenaufnahme Teil einer Desorptionseinrichtung ist, die eine der Probenaufnahme zugeordnete, abstimmbare Mikrowellenquelle aufweist, wobei die Probenaufnahme zumindest teilweise aus einem für Mikrowellen transmittierendem Material besteht.

DE 40 31 020 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Aufbereiten einer in einem Analysengerät zu analysierenden Probe, die eine Probenaufnahme mit einem Probeneinlaß aufweist, die mit einem Trägergas über eine Zuführleitung und eine Abführleitung spülbar ist, wobei diese Trägergasspülung über eine Druck- und/oder Strömungsregelung mit einem oder mehreren Ventilen steuerbar ist.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Aufbereiten einer in einem Analysengerät zu analysierenden flüssigen Probe, die nach einer Vorbehandlung einem als mobile Phase dienenden Trägergas zudosiert und zusammen mit dem Trägergas einem Analysengerät zugeführt wird.

Vorrichtungen und Verfahren der vorstehend angegebenen Art sind allgemein bekannt und werden insbesondere im Zusammenhang mit Gaschromatographen und Massenspektrometern eingesetzt und angewandt.

Gaschromatographen werden in der Chromatographie zur Trennung von gasförmig vorliegenden oder vollständig verdampfbaren Stoffgemischen verwendet. Die damit durchgeföhrten gaschromatographischen Analysen eignen sich für Gas und unzersetzt flüchtige Stoffe in einem Siedebereich bis 400°C. Wesentliche Bestandteile eines Gaschromatographen sind eine Trägergas-Versorgung mit einer Druck- oder Strömungsregelung, ein Probeneinlaßteil mit Splitter, eine Trennsäule, ein Säulenofen und ein Detektor.

Als Trägergas, auch als mobile Phase bezeichnet, wird üblicherweise Helium, Wasserstoff, Stickstoff, Argon oder Kohlendioxid verwendet, wobei als Auswahlkriterien der Diffusionskoeffizient der Probenmoleküle, die Viskosität des Gases der Probe und gegebenenfalls die Wärmeleitfähigkeit des Trägergases von Bedeutung sind. Bevorzugte Trägergase sind Helium und Wasserstoff. In diesen geregelten Trägergasstrom wird die Probe über einen Einfüll- oder Einspritzkopf eingebracht, beispielsweise über einen Kolben injiziert, bevor sie in die Trennsäule überführt wird. Solche Trennsäulen sind lange, dünne Rohre oder Rohrsysteme mit einer statioären Phase, die auf die Wandung der Trennsäule oder ein Füllmaterial aufgezogen ist. Die Trennsäule, bei sehr kleinen Innendurchmessern auch als Kapillarsäule bezeichnet, ist in einem Säulenofen angeordnet und wird dort beheizt. Das Trägergas mit der Probe durchströmt die Trennsäule, jedoch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit der einzelnen Bestandteile des Substanzgemisches. Am Ende der Trennsäule können diese einzelnen Bestandteile mit Detektoren nachgewiesen werden. Häufig werden hierfür Spektrometer, insbesondere Massenspektrometer, eingesetzt. Da für Kapillarsäulen die Probenmengen auf Bruchteile eines Mikro-Liters beschränkt sind, kann ein Gas-Splitter verwendet werden, der den mit der Probe beladenen Gassstrom aufteilt und nur einen geringen Teil der Kapillarsäule zuföhrt.

Flüssigkeiten, die in einem Gaschromatographen analysiert werden sollen, müssen gewöhnlich mit einem Verdünnungsmittel 1 verdünnt werden. Eine solche Verdünnung führt u. a. zu schwächeren Signalen im Detektor und es treten verstärkt Ablagerungen an Geräteteilen auf.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung anzugeben, mit der eine flüssige Probe derart aufbereitet beispielsweise einem Gaschromatographen zugeführt wird, daß sich Lösungsmittelverdünnungen erübrigen, und daß durch die

Aufbereitung die zu analysierenden Teile der Probe, die von Interesse sind, extrahiert werden. Die vorstehenden Aufgabenpunkte stellen sich auch in Verbindung mit dem eingangs beschriebenen Verfahren.

5 Gelöst wird diese Aufgabe hinsichtlich einer Vorrichtung der angegebenen Art dadurch, daß die Probenaufnahme Teil einer Desorptionseinrichtung ist, die eine der Probenaufnahme zugeordnete, abstimmbare Mikrowellenquelle aufweist, wobei die Probenaufnahme zumindest teilweise aus einem für Mikrowellen transmittierendem Material besteht. Verfahrensgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die unbehandelte, flüssige Probe mit Mikrowellen selektiver Wellenlängen bestrahlt wird, mit einer solchen Energie, daß sie in die dampfförmige Phase übergehen, und daß die in die dampfförmige Phase überführten Bestandteile der Probe mit dem Trägergas dem Analysengerät zugeführt werden. Durch die erfindungsgemäße Vorrichtung und das erfindungsgemäße Verfahren erübrigen sich die bisher üblichen Schritte wie Extrahieren, Destillieren usw. und Initiieren in den Gaschromatographen, indem die Probe, ohne eine Vorbehandlung mit einem Lösungsmittel, mit selektiven Wellenlängen, die von einer durchstimmbaren Mikrowellenquelle erzeugt werden, bestrahlt wird. Es findet bereits die Selektion der Bestandteile der Probe durch selektive Anregung statt. Diese selektierten Probenbestandteile werden dann mit einem Edelgas entweder direkt an einen Massenspektrometer oder über ein weiteres Zwischengerät in einem Zwischenschritt an einen Gaschromatographen gegeben.

20 Bevorzugt ist die Mikrowellenquelle mit einer Steuereinheit verbunden, über die die Wellenlängen und/oder die Frequenzen einstellbar und regelbar sind. In dieser Anordnung kann die Mikrowellenquelle von Analyse zu Analyse hinsichtlicher der zu selektierenden Bestandteile der Probe abgestimmt und eingestellt werden. Zusätzlich kann eine stufenlose Einstellbarkeit der von der Mikrowellenquelle abgegebenen Strahlendosis erfolgen.

25 Die Probenaufnahme sollte in einen unteren und einen oberen Bereich unterteilt sein, wobei die flüssige Probe in dem unteren Bereich bevoorraet wird. Nach dem Bestrahlen der Probe mit den Mikrowellen, kann sich im oberen Bereich der Probenaufnahme die verdampfte Phase ansammeln, von wo sie dann durch eine Trägergasspülung entfernt wird. Zur Erhöhung des Wirkungsgrades der Mikrowellenquelle wird diese dem unteren Bereich der Probenaufnahme zugeordnet, der die flüssige Probe enthält, so daß diese direkt bestrahlt wird.

30 Um die Probenaufnahme abzuschließen, ist eingangsseitig und ausgangsseitig jeweils ein Septum eingesetzt. Die Probenaufnahme besteht bevorzugt aus Quarzglas; als rohrförmiges Teil ist sie mit ihrer Achse horizontal verlaufend ausgerichtet.

35 Um die Probe einem Gaschromatographen zuzuführen, wird im Anschluß an die Probenaufnahme an deren Abführleitung eine Kondensationseinrichtung als Zwischengerät angeordnet, die eingangsseitig und ausgangsseitig ihres Strömungsweges verschließbar ist und die eine Heizung besitzt. In diesem Zwischengerät werden die in der Probenaufnahme selektierten, dampfförmigen Probenbestandteile niedergeschlagen. Bevorzugt erfolgt die Kühlung der Kondensationseinrichtung mit Stickstoff bei etwa -160°C, so daß die Kondensation unmittelbar stattfindet. Anschließend wird, bei Aktivierung des Gaschromatographen, das sich an den Wänden der Kondensationseinrichtung niedergeschlagene Kondensat, beispielsweise mit einer Mikrowellenhei-

zung, aufgeheizt, so daß dann die erforderliche plötzliche Einleitung der dann erneut verdampften Bestandteile in den Gaschromatographen erfolgen kann. Diese direkte Trennung der Bestandteile des Probengemisches und deren direkte Einspritzung in den Gaschromatographen führt zu einer repräsentativen, nicht durch Lösungsmittel verfälschten Analyse.

Die plötzliche Zuführung der in der Kondensationseinrichtung verdampften Bestandteile zu dem angeschalteten Analysengerät kann durch ein zusätzliches, elektrisch betätigbares Ventil erfolgen, das den Stromweg ausgangsseitig der Kondensationseinrichtung öffnet oder verschließt. Ein Steuerimpuls zum Betätigen des Ventils kann gleichzeitig als Aktivierungsimpuls für das Analysengerät dienen.

Die Kondensationseinrichtung, bevorzugt mit einem Quarzglasröhren, sollte bevorzugt eine Größe der Wandflächen aufweisen, die ausreichend ist, das gesamte Kondensat als Film aufzunehmen. Als Trägergas, um die in der Kondensationseinrichtung wieder verdampfte Probe dem Analysengerät zuzuführen, wird auch hier ein Edelgas eingesetzt, das bevorzugt rein ist, also nicht durch die Probenaufnahme hindurchgeführt wurde.

Weitere Einzelheiten der erfundungsgemäßen Vorrichtung und des erfundungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung eines Ausführungsbeispiels anhand der Zeichnung. In der Zeichnung zeigt

Fig. 1 eine Aufbereitungsvorrichtung, die ausgangsseitig mit einem Massenspektrometer verbunden ist.

Fig. 2 die Aufbereitungsvorrichtung nach Fig. 1 mit einem als Kondensationsreinrichtung dienenden Zwischengerät und einem Gaschromatographen und

Fig. 3 ein schematisches Verfahrensschema zum Durchführen einer Analyse.

Die Probenaufbereitungsvorrichtung, wie sie Fig. 1 zeigt, weist eine Probenaufnahme 1 mit einem Probennährchen 2 auf, das an seinen Enden mit einem Septum 3 abgeschlossen ist. Das Probennährchen 2 besteht aus Quarzglas und ist mit seiner Achse 4 horizontal verlaufend ausgerichtet. Eingangsseitig, durch den Pfeil 5 angedeutet, kann dem Probennährchen 2 über eine Zuführleitung 6 eine flüssige Probe oder ein Trägergas zugeführt werden. Ausgangsseitig ist das Probennährchen 2 über eine Ablührleitung 7 mit einem Gassplitter 8 verbunden. Unterhalb des Probennährchens 2 ist eine Mikrowellenquelle (MW) 9 angeordnet, die sich über die gesamte Länge des Probennährchens 2 erstreckt und dieses gleichmäßig, durch die Strahlen 10 angedeutet, bestrahlt.

Die Mikrowellenquelle 9 wird von einer Steuereinheit 11 geregelt und gesteuert, über die die Wellenlängen, die Frequenzen und die Strahlendosis einstellbar sind. Die Probenaufnahme 1 einschließlich der Mikrowellenquelle 9 (Desorptionseinrichtung) sind von einer Mikrowellenabschirmung 12 umgeben. Der Gassplitter 8 teilt gegebenenfalls den zu einem Massenspektrometer (MS) 13 zu führenden Gasstrom auf und leitet einen Teil davon über die Leitung 14 ab.

Wie das Verfahrensablaufschema nach Fig. 3 zeigt, wird die Probenaufbereitungsvorrichtung nach Fig. 1 wie folgt beschrieben: Zunächst wird in einem ersten Verfahrensschritt 15 die flüssige Probe in das Probennährchen 2 der Probenaufnahme 1 in einer solchen Menge eingebracht, daß nur ein unterer Bereich 17 des Probennährchens 2 frei verbleibt. Das Probennährchen 2 ist nach

Einfüllen der flüssigen Probe an den Enden verschlossen. In einem zweiten Verfahrensschritt 18 wird nun über die Steuereinheit 11 die Mikrowellenquelle 9 eingeschaltet, die mit einer zuvor festgelegten Wellenlänge 5 (Bestrahlungsparameter 15) das Probennährchen 2 und damit die flüssige Probe bestrahlt. Durch diese Bestrahlung findet eine selektive Anregung von Probenbestandteilen statt, die durch diese Anregung gezielt verdampft werden. Im anschließenden dritten Verfahrensschritt 20 wird die Zuführleitung 6 und die Ablührleitung 7 geöffnet und das Probennährchen 2 mit einem Trägergas, beispielsweise Helium, gespült. Der Gasstrom, der mit den verdampften Probenbestandteilen beladen ist, wird gegebenenfalls in dem Gassplitter 8 10 geteilt, und der eine Teil direkt dem Massenspektrometer 13 zugeführt und die Probenbestandteile dort analysiert. Die Probenbestandteile gelangen also unverdünnt direkt in den Massenspektrometer 13.

Falls die Analyse über einen Gaschromatographen (GC) 21 erfolgen soll, dem der Massenspektrometer 13 nachgeordnet ist, wird ein Zwischengerät 22 an die Ablührleitung 7 der Probenaufnahme 1 angeschlossen. Dieses Zwischengerät 22 weist eine Kondensationseinrichtung 23 mit einem Röhren 24 auf, das über eine Stickstoffkühlung 25 gekühlt werden kann. Das Röhren 24 ist über eine Mikrowellenheizung 26 von seiner Unterseite beheizbar. Ausgangsseitig ist die Kondensationseinrichtung 23 über ein elektrisch betätigbares Ventil 27 verschließbar. Diesem Ventil 27 folgt der Gas splitter 8, wie er auch in Fig. 1 gezeigt ist, der Gaschromatograph 21 und der Massenspektrometer 13. Wie auch das Verfahrensablaufschema nach Fig. 3 zeigt, wird in Verbindung mit einem Gaschromatographen 21 die Probe in einem Kondensationsschritt 28 in der Kondensationseinrichtung 23 des Zwischengerätes 22 durch die Stickstoffkühlung 25 bei -160°C an den Wänden des Röhrens 24 als Kondensat-Film niedergeschlagen.

In einem letzten Verfahrensschritt 29 werden die niedergeschlagenen Proben-Bestandteile wieder aktiviert, indem das Röhren 24 durch die Mikrowellenheizung 26 beheizt wird, so daß die Bestandteile an den Wänden verdampfen und dem Gaschromatographen 21 zugeführt werden können. Sowohl der zweite Verfahrensschritt 18, die Mikrowellenbestrahlung, als auch der dritte Verfahrensschritt 20, die Trägergasspülung, wie der Kondensationsschritt 28 und der letzte Verfahrensschritt 29, die Verdampfung in der Kondensationseinrichtung 23, können über einen Mikroprozessor 30 gesteuert werden. Ebenso kann der Gaschromatograph 21 über den Mikroprozessor 30 aktiviert werden. Gleiches gilt für die Ventile.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zum Aufbereiten einer in einem Analysengerät zu analysierenden Probe, die eine Probenaufnahme mit einem Probeneinlaß aufweist, die mit einem Trägergas über eine Zuführleitung und eine Ablührleitung spülbar ist, wobei diese Trägergasspülung über eine Druck- und/oder Stromungsregelung mit einem oder mehreren Ventilen steuerbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Probenaufnahme (1) Teil einer Desorptionseinrichtung ist, die eine der Probenaufnahme (1) zugeordnete, abstimmbare Mikrowellenquelle (9) aufweist, wobei die Probenaufnahme (1) zumindest teilweise aus einem für Mikrowellen transmittierenden Material besteht.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrowellenquelle (9) mit einer Steuereinheit (11) verbunden ist, über die die Wellenlänge und/oder die Frequenzen regelbar sind. 5

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die von der Mikrowellenquelle (9) abgegebene Strahlendosis stufenlos einstellbar ist.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Probenaufnahme 10 (1) einen unteren und einen oberen Bereich (17) aufweist, wobei der untere Bereich (16) mit der flüssigen Probe befüllbar ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem unteren Bereich (16) der Probenaufnahme (1) die Mikrowellenquelle (9) zugeordnet ist. 15

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eingangsseitig der Probenaufnahme (1) in der Zuführleitung (6) und 20 ausgangsseitig der Probenaufnahme (1) in der Abführleitung (7) ein Septum (3) eingesetzt ist.

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Probenaufnahme (1) ein rohrförmiges Teil (2) aus Quarzglas ist, das 25 mit seiner Achse (4) horizontal ausgerichtet verläuft.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Abführleitung (7) der Probenaufnahme (1) mit einer Kondensationseinrichtung (23) verbunden ist, die eingangsseitig und ausgangsseitig des Strömungsweges verschließbar ist, und daß die Kondensationseinrichtung (23) eine Heizung (26) aufweist. 30

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationseinrichtung (23) eine Stickstoffkühlung aufweist. 35

10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizung der Kondensationseinrichtung (23) eine Mikrowellen-Heizung (26) ist. 40

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Strömungsweg ausgangsseitig der Kondensationseinrichtung (23) über ein elektrisch betätigbares Ventil (27) verschließbar ist. 45

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Ventil (27) über einen Impuls betätigbar ist, wobei das Impuls-Signal gleichzeitig als Aktivierungsimpuls für ein Analysengerät (21) 50 dient.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationseinrichtung (23) eine gesonderte Trägergasspülung aufweist, die in Strömungsrichtung gesehen Trägergas eingangsseitig der Kondensationseinrichtung (23) zuführt. 55

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Wandflächen der Kondensationseinrichtung (23) derart dimensioniert ist, daß das Kondensat als Film auf diesen Wandflächen verbleibt. 60

15. Verfahren zum Aufherciten einer in einem Analysengerät zu analysierenden flüssigen Probe, die nach einer Vorbehandlung einen als mobile Phase 65 dienenden Trägergas zudosiert und zusammen mit dem Trägergas einem Analysengerät zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die unbehandel-

te, flüssige Probe mit Mikrowellen selektiver Wellenlängen bestrahlt wird mit einer solchen Energie, daß sie selektiv in die dampfförmige Phase übergeht, und daß die in die dampfförmige Phase überführten Bestandteile der Probe mit dem Trägergas dem Analysengerät zugeführt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß zeitlich nach Vorliegen der dampfförmigen Phase eine Einbindung der dampfförmigen Bestandteile in das Trägergas erfolgt.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die dampfförmige Phase der Probe unter tiefer Temperatur kondensiert, anschließend verdampft und durch eine Trägergas-spülung dem Analysengerät zugeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägergasspülung mit einem reinen, nicht Proben-belasteten Gas durchgeführt wird.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

THIS PAGE BLANK (USPTO)

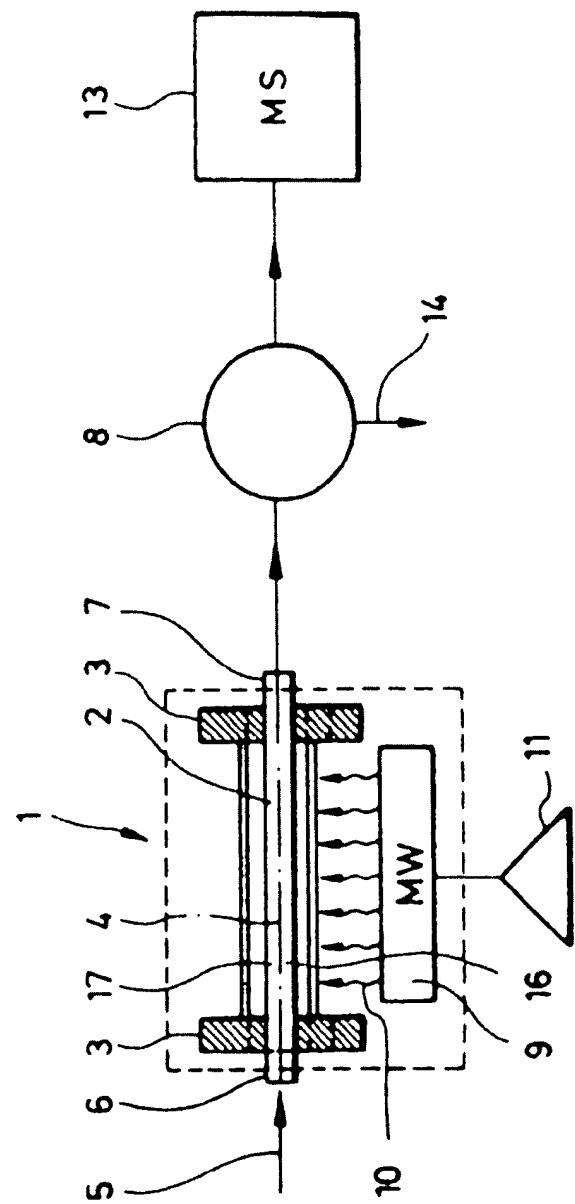


FIG.1

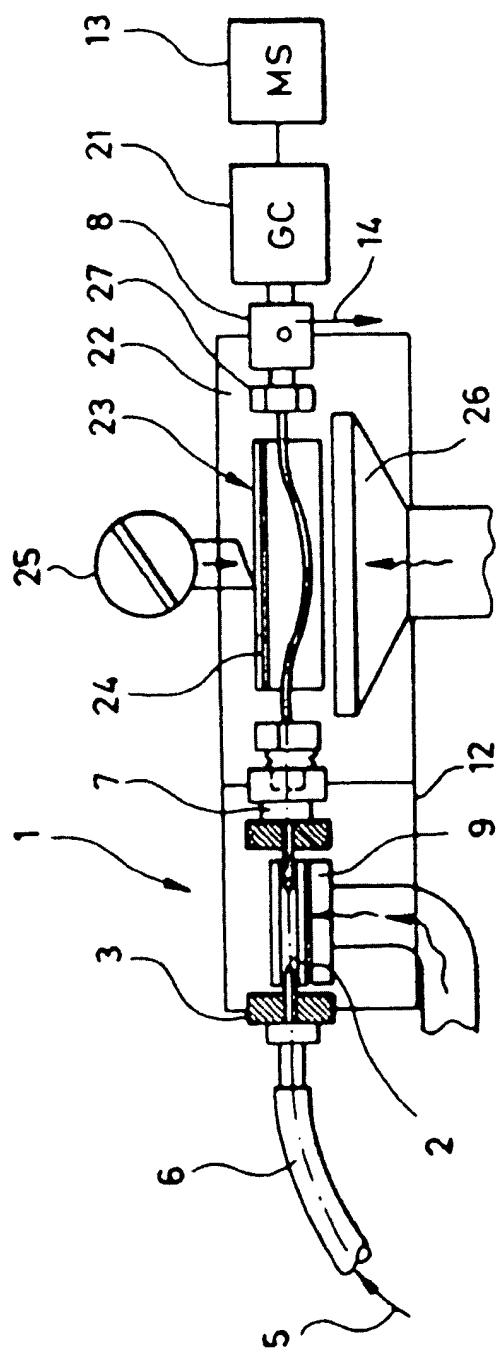


FIG. 2

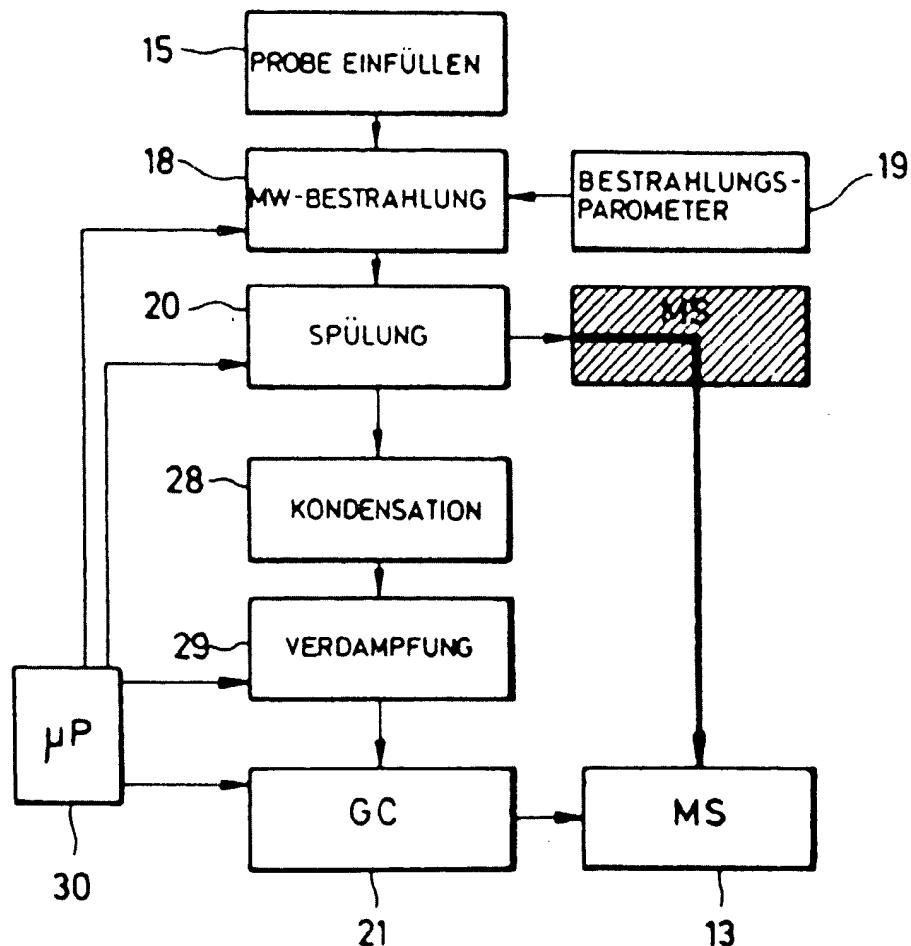


FIG. 3